

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-130688

(43)Date of publication of application : 13.05.1994

(51)Int.Cl. G03G 5/06
G03G 5/06

(21)Application number : 04-265217

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.1992

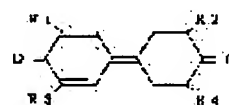
(72)Inventor : NAKAMORI HIDEO
TANAKA MASAFUMI
FUKAMI TOSHIYUKI
KATSUKAWA MASAHIITO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

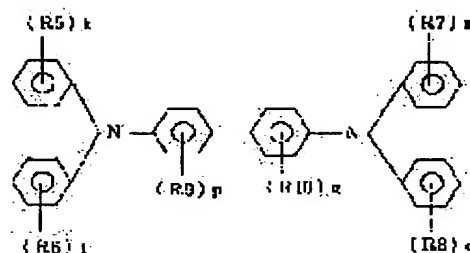
(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrophotographic sensitive body having high sensitivity and excellent in repetitive characteristics and residual potential characteristics.

CONSTITUTION: A photosensitive layer contg. a diphenoquinone compd. represented by formula I as an electron transferring material and a compd. represented by formula II as a positive hole transferring material is formed on an electric conductive substrate. In the formula I, each of R1-R4 is H, alkyl which may have a substituent, alkoxy or aryl but two of R1-R4 are the same group. In the formula II, each of R5-R10 is alkyl, alkoxy, halogen, aryl, nitro, cyano or alkylamino, each of (p) and (q) is an integer of 0-1 and each of (k), (l), (m) and (o) is an integer of 0-5.



i



ii

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.01.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.09.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-130688

(43)公開日 平成6年(1994)5月13日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 G 5/06

識別記号

3 1 3

3 1 2

庁内整理番号

9221-2H

9221-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全16頁)

(21)出願番号 特願平4-265217

(22)出願日 平成4年(1992)10月5日

(71)出願人 000006150

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(72)発明者 中森 英雄

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(72)発明者 田中 雅史

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(72)発明者 深見 季之

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

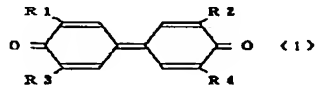
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真感光体

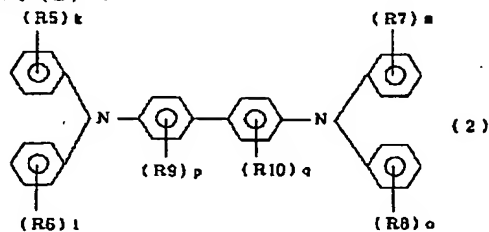
(57)【要約】 (修正有)

【目的】高感度で且つ繰り返し特性および残留電位特性に優れた電子写真感光体を提供する。

【構成】導電性基体上に、電子輸送材料としての下記一般式(1)：



(式中のR1～R4は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基を示す。但しR1～R4のうち2つは同一の基とする。)で表されるジフェノキノン系化合物と、正孔輸送材料としての下記一般式(2)：



(式中、R5～R10は、それぞれ独立してアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アリール基、ニトロ基、シアノ基またはアルキルアミノ基を示す。p, qは0～1の整数を、k, l, mおよびoは0～5の整数を示す。)で表される化合物とを含有する感光層を設けた電子写真感光体。

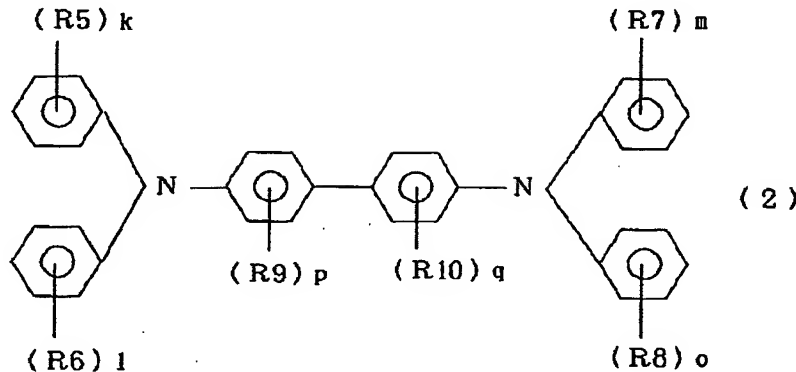
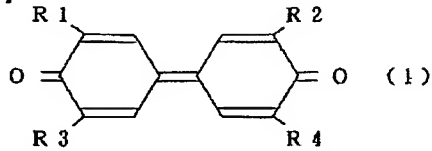
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】導電性基体上に、電子輸送材料としての下記一般式 (1) :

【化 1】



(式中、R 5、R 6、R 7、R 8、R 9およびR 10は、それぞれ独立してアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アリール基、ニトロ基、シアノ基またはアルキルアミノ基を示す。p、qは0～4の整数を示す。k、l、mおよびoは0～5の整数を示す。)で表される化合物とを含有する感光層を設けたことを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、静電式複写機やレーザービームプリンタ等の、電子写真法を利用した画像形成装置に利用される電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来技術】カールソンプロセス等の電子写真法は、コロナ放電により、電子写真感光体の表面を均一に帯電させる工程と、帯電した電子写真感光体の表面を露光して、当該表面に静電潜像を形成する露光工程と、形成された静電潜像に現像剤を接触させて、この現像剤に含まれるトナーにより、静電潜像をトナー像に顕像化する現像工程と、トナー像を紙等に転写する転写工程と、転写されたトナー像を定着させる定着工程と、転写工程後、感光体上に残留するトナーを除去するクリーニング工程とを含んでいる。

【0003】上記電子写真法に使用される電子写真感光体としては、セレンのような無機材料を含有する感光層を用いた無機感光体や有機材料を含有する感光層を用いた有機感光体がある。有機感光体は無機感光体に比べて安価でしかも無公害であり、また、分子構造が多様であることから機能設計の自由度が大きく、生産性が高い等多くの利点を有しているので、近年広範な研究が進めら

(式中、R 1、R 2、R 3およびR 4は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基を示す。但し、R 1、R 2、R 3およびR 4のうち2つは同一の基とする。)で表されるジフェノキノン系化合物と、正孔輸送材料としての下記一般式 (2) :

【化 2】

れている。

【0004】このような有機感光体には、一般に、光照射により電荷を発生させる電荷発生材料と、発生した電荷を輸送する電荷輸送材料とを含む機能分離型の感光層が多く使用されている。かかる有機感光体に望まれる各種の条件を満足させるためには、電荷発生材料、電荷輸送材料等組み合わせる材料の選択を適切に行う必要がある。

【0005】上記電荷輸送材料としては、従来から種々の物質が研究され、ポリビニルカルバゾール、オキサジアゾール系化合物、ピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物等の多くの物質が提案されている。これらの電荷輸送材料は正孔輸送材料であるため、現在、有機感光体の主流になっている機能分離型感光体の一つである、導電性基体上に電荷発生層と電荷輸送層をこの順に積層した系の積層型感光体では必然的に負帯電プロセスが要求される。

【0006】しかし、負帯電型の有機感光体では、オゾンの発生により環境を汚染したり、感光体が酸化されて劣化したりする恐れがあり、これを防ぐため、オゾンを発生させないシステムや、画像形成装置内のオゾンを廃棄するシステムなどを必要とし、プロセスやシステムが複雑化するという欠点がある。これらの欠点を解消するために電荷輸送材料として電子輸送材料を使用することが検討され、前記電子輸送材料としてジフェノキノン骨格を有する化合物を用いた、正帯電で使用することができる電子写真感光体が提案されている(特開平1-206349号公報)。

【0007】前記ジフェノキノン骨格を有する化合物は、非極化した π 電子系を有する電子受容体であり、

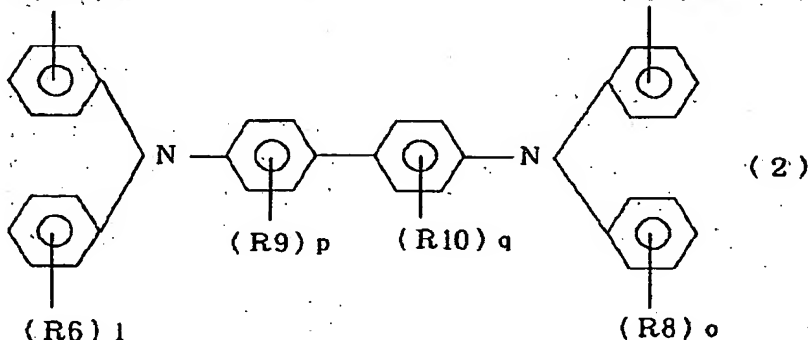
アニオンラジカル状態が関与する電子移動反応により電子を輸送することができる。ところで、正帯電または負帯電の両方の帯電特性を有する感光体を用いることができれば、感光体の応用範囲をさらに広げることができる。このような感光体としては、電荷輸送材料としてジフェノキノン構造を有する電子輸送材料とポリシラン系の正孔輸送材料とを感光層に含有させることにより、正負両帯電で使用できる、高感度でかつ繰り返し特性に優れた感光体を得ることも検討されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記ジフェノキノン誘導体は、良好な輸送能を示すといわれているが、高速複写機等に用いるには感度が悪く、実用面で未だ充分満足し得るものではなかった。本発明者等は、種類のジフェノキノン誘導体の内でも特定の位置関係で置換基を含有するジフェノキノン誘導体は、従来電子輸送剤として知られているジフェノキノン誘導体に比べて感度面が顕著に優れていることを見出した。

【0009】また、各種材料を用いた有機感光体を作製するためには、電子写真特性を満足するべくマッチングのよい材料を選択しなければならない。例えば、電荷輸送能力の高い電荷輸送材料同士を組み合わせたとしても、良好な電子写真特性を得られるとは限らず、電荷輸送材料として、正孔輸送材料と電子輸送材料が共存する系では、電荷移動錯体の形成に注意する必要がある。すなわち、電荷移動錯体が形成されると正孔と電子の間に再結合が生じ、全体として電荷の移動が低下してしまうからである。さらに、正孔輸送材料のHOMOと電子輸

(R5) k



【0015】(式中、R5、R6、R7、R8、R9およびR10は、それぞれ独立してアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アリール基、ニトロ基、シアノ基またはアルキルアミノ基を示す。p、qは0～4の整数を示す。k、l、mおよびoは0～5の整数を示す。)で表される化合物とを含有する感光層を設ければよいことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】本発明は、上記一般式(1)で示される構造のジフェノキノン誘導体は電子輸送剤として公知のジフェノキノン誘導体とほぼ同等の帯電性や繰り返し特性を保全しながら、顕著に改善された感度や残留電位を示

送材料のLUMOのエネルギーギャップが、感光体に照射される主露光および除電光の波長エネルギーと一致した場合、電荷移動錯体による光の吸収が生じてしまい電荷発生効率の激減を招く事になる。

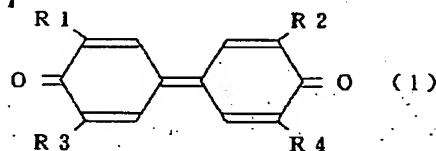
【0010】電荷移動錯体の形成としては、正孔輸送材料と電子輸送材料との電子雲の重なり方に因果関係があると推論される。本発明は、上記の点を解決しようとするもので、その目的は、高感度でかつ繰り返し特性および残留電位特性に優れた電子写真感光体を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段および作用】導電性基体上に、電子輸送材料としての下記一般式(1)：

【0012】

【化3】



【0013】(式中、R1、R2、R3およびR4は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基を示す。但し、R1、R2、R3およびR4のうち2つは同一の基とする。)で表されるジフェノキノン系化合物と、正孔輸送材料としての下記一般式(2)：

【0014】

【化4】

(R7) m

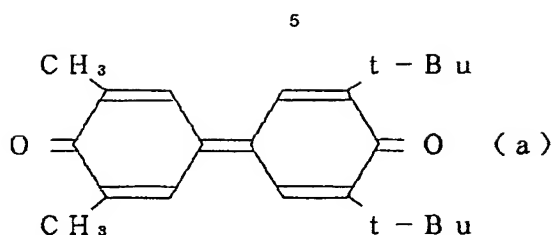
(2)

(R8) o

すと言う知見に基づくものである。従来、溶剤に溶解易く、従って結着樹脂との相溶性も良好で、しかも電子輸送性能に最も優れたジフェノキノン誘導体として、3,3-ジメチル-3',5'-ジ tert ブチル-4,4'-ジフェノキノン(DMDB)即ち下記式(a)

【0017】

【化5】



【0018】の誘導体が知られている。このDMDBは、ジフェノキノン誘導体の内でも、高い帯電特性と優れた感度とを有しているものの、高速の複写機等に用いるにはさらなる感度面での改良が必要であり、実用面で未だ充分満足し得るものではない。これに対して、本発明に従い、上記一般式(1)で示される構造のジフェノキノン誘導体を使用すると、DMDBと同レベルに帯電特性や繰返し特性を維持しながら、感度や残留電位を顕著に向上させることが可能となる(後述する例参照)。

【0019】本発明に用いるジフェノキノン誘導体が上記の改善を示すことは、多くの実験の結果、現象として見出されたものであるが、この誘導体は、より対称性が低い感光層中で会合体あるいは凝集体などの形成が起こりにくく、その為、同一体積内に有効にジフェノキノン分子が分布し、電子のホッピング伝導を行うのに有利に働いているものと推測される。

【0020】そこで、本発明者らは、上記ジフェノキノン系化合物に対し特定の正孔輸送材料を選択し、高性能で満足するような電子写真特性を得ようと考え、使用する正孔輸送材料について種々検討を行った。本発明である特定の電子輸送材料としての前記一般式(1)で表される化合物と、特定の正孔輸送材料としての前記一般式(2)で表される化合物とを選択したことによるマッチングの作用は明確にはなっていないが、後述する実施例と比較例の対比から、結果として感度、繰返し特性、残留電位特性の向上に繋がることが理解される。

【0021】即ち、複写機に標準装着されている露光ランプの出力を上げなくてもカブリ等の不具合を発生することなく、延いては露光ランプの長寿命化や消費電力の低減に繋がるものと推定される。

【0022】

【好適態様】

電荷発生材料

電荷発生材料としては、従来公知のものを使用することができ、例えば、セレン、セレンーテルル、セレンーヒ素、アモルファスシリコン、ピリリウム塩、アゾ系顔料、ペリレン系顔料、アンサンスロン系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、トリフェニルメタン系顔料、スレン系顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、キナクリドン系顔料、ピロロピロール系顔料等が挙げられ、好ましくは、メタルフリーフタロシアニン、銅フタロシアニン、オキソチタニルフタロシアニンなどがあげられ、特にイオン化ポテンシャルが5.3 eV乃

至5.6 eV[その測定は大気下光電子分析装置(理研計器株式会社製、AC-1)による]を示す材料が好適であり、特に好適なものとして、次のものが例示される。

X型メタルフリーフタロシアニン(IP=5.38 eV)

β型メタルフリーフタロシアニン(IP=5.32 eV)

オキソチタニルフタロシアニン(IP=5.32 eV)

1,4-ジチオクト-3,6-ジフェニル-ピロロ-

(3,4-C)ピロロピロール(IP=5.46 eV)

N,N-ビス(3,5-ジメチルフェニル)ペリレン-

3,4,9,10-テトラカルボキシルジイミド(IP=5.60 eV)

電荷輸送材料

前記一般式(1)で表される電子輸送材料および前記一般式(2)で表される正孔輸送材料が使用される。

【0023】前記一般式(1)で表されるジフェノキノン系化合物において、R1、R2、R3およびR4に相当するアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などがあげられる。アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、t-ブトキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

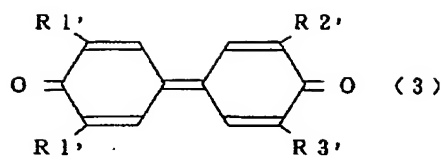
【0024】アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等があげられる。上記各基に置換する置換基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、t-ブトキシ基等があげられる。

【0025】前記一般式(1)で表されるジフェノキノン誘導体としては、下記式(3)、(4)、(5)で表されるものが使用される。

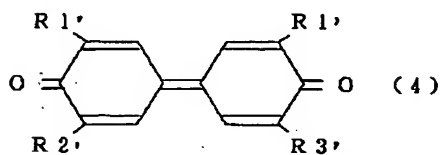
【0026】

【化6】

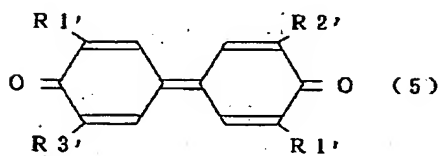
7



(3)



(4)



(5)

8

【0027】(式中、R1'、R2'、R3'は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基を示す。)前記一般式(3)、(4)、(5)で表されるジフェノキノン誘導体の具体例としては、夫々の式中のR1'～R3'の基として表1に示す様な基を有する化合物が例示される。

【0028】

【表1】

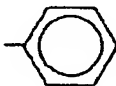

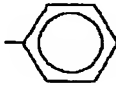

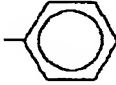

10

20

30

40

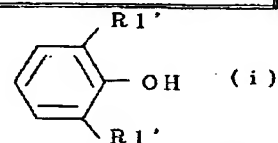
50

R_1'	R_2'	R_3'
$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$-\text{CH}_3\text{O}$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$-\text{CH}_3\text{O}$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$-\text{CH}_3\text{O}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	

【0029】上記一般式(3)、(4)または(5)で表されるジフェノキノン誘導体は、それぞれ単独でも、あるいは混合して用いてもよい。また、上記一般式(3)、(4)または(5)で表されるジフェノキノン誘導体は、従来公知の種々の方法で合成することが可能であるが、例えば上記一般式(3)で表されるジフェノキノン誘導体は、下記式(i)

【0030】

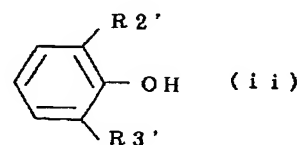
【化7】



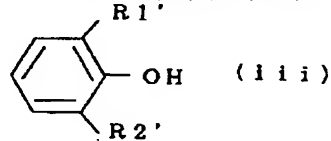
【0031】(式中 R_1' は前記一般式(3)と同様)で表される二置換フェノールおよび下記式(ii)

【0032】

【化8】

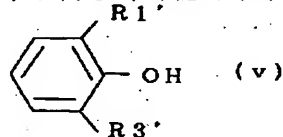


【0033】(式中R₂、R₃は前記一般式(3)と同様)で表される二置換フェノールを極性溶媒中において銅塩-第3級アミン錯体触媒の存在下において分子状酸素と接触させることによって合成される。また、上記一般式(4)で表されるジフェノキノン誘導体は、前記



【0035】(式中R₁、R₂、R₃は前記一般式(4)と同様)

また、上記一般式(5)で表されるジフェノキノン誘導体は、前記式(i)(ii)に代えて、下記式(v)



【0037】(式中R₁、R₂、R₃は前記一般式(5)と同様)

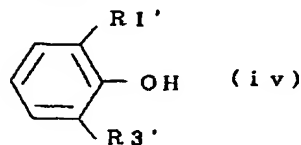
上記一般式(2)で表される正孔輸送材料において、式中のR₅、R₆、R₇、R₈、R₉およびR₁₀に相当するアルキル基、アルコキシ基およびアリール基としては、例えば前記一般式(1)と同様のものがあげられる。ハロゲン原子としては塩素、ヨウ素、臭素、弗素が挙げられる。

【0038】アルキルアミノ基としては、例えばメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ

式(i)(ii)に代えて、下記式(iii)(iv)で表される二置換フェノールを用いること以外は、前記と同様にして合成される。

【0034】

【化9】

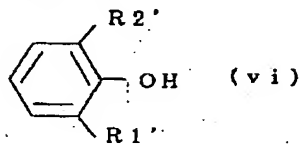


10

(vi)で表される二置換フェノールを用いること以外は、前記と同様にして合成される。

【0036】

【化10】



20

基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基などが挙げられる。前記一般式(2)で表される化合物の具体的化合物としては、例えば表2のNo. A1~A15に示すものが挙げられる。なお、表中、例えば「3-CH₃」はフェニル基の3位にメチル基が結合していることを示しており、「3, 5-CH₃」はフェニル基の3位と5位にメチル基がそれぞれ結合していることを示している。

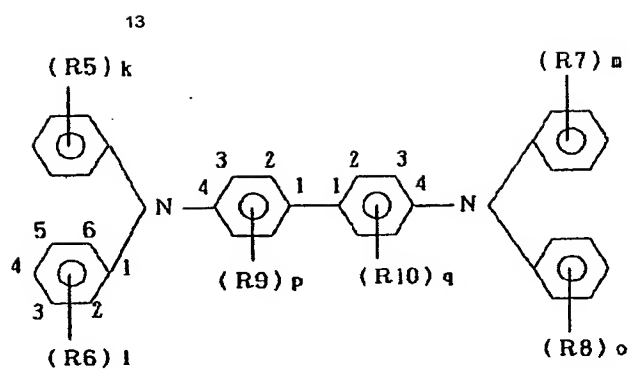
【0039】

30

【表2】

40

50

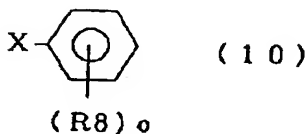
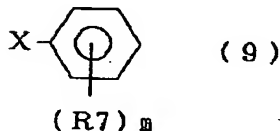
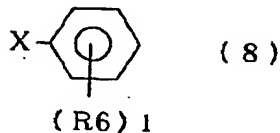
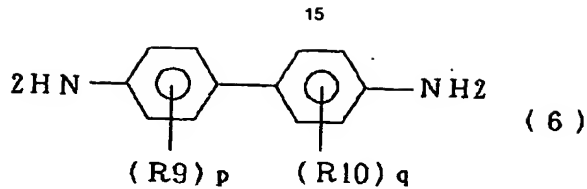


No.	R5	R6	R7	R8	R9	R10
A 1	3-CH ₃	H	H	3-CH ₃	H	H
A 2	3,5-CH ₃	H	H	3,5-CH ₃	H	H
A 3	2,4-CH ₃	H	H	2,4-CH ₃	H	H
A 4	4-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	H	H
A 5	4-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	2-CH ₃	2-CH ₃
A 6	H	H	H	H	3-CH ₃	3-CH ₃
A 7	3-OCH ₃	H	H	3-OCH ₃	H	H
A 8	2-C ₂ H ₅	H	H	2-C ₂ H ₅	H	H
A 9	4-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃
A 10	2-CN	H	H	2-CN	H	H
A 11	H	H	H	H	3-C ₂ H ₅	3-C ₂ H ₅
A 12	3-NO ₂	H	H	3-NO ₂	H	H
A 13	4-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	3-C ₂ H ₅	3-C ₂ H ₅
A 14	H	4-	H	4-	H	H
A 15	H	4-NC ₂ H ₅	H	4-NC ₂ H ₅	H	H

【0040】前記化合物(2)は、種種の方法で合成することが可能であり、例えば、下記一般式(6)で表される化合物と一般式(7)～(10)で表される化合物とを同時または順次反応させることによって合成することができる。

【0041】

【化11】



【0042】(式中、R5、R6、R7、R8、R9およびR10は、それぞれ独立してアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アリール基、ニトロ基、シアノ基またはアルキルアミノ基を示す。p、qは0～4の整数を示す。k、l、mおよびoは0～5の整数を示す。Xはハロゲン原子を示す。)上記一般式(6)で表される化合物と一般式(7)～(10)で表される化合物との反応は、通常有機溶媒中で行われ、溶媒としてはこの反応に悪影響を及ぼさない溶媒であればいずれの溶媒も使用でき、例えば、ニトロベンゼン、ジクロロベンゼン、キノリン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒が例示される。反応は、通常、銅粉、酸化銅、ハロゲン化銅等の触媒、水酸化ナトリウム、炭酸水素カリウム等の塩基性物質の存在下、150℃～250℃の温度で行われる。

【0043】反応終了後、反応混合物を濃縮し、再結晶、溶媒抽出、カラムクロマトグラフィー等の慣用の手段で容易に分離精製することができる。電荷輸送材料である前記一般式(1)、(2)で表される化合物は、従来公知の他の電荷輸送材料と組み合わせて使用すること

もできる。従来公知の電荷輸送材料としては、種々の電子吸引性化合物、電子供与性化合物を用いることができる。

【0044】電子吸引性化合物としては、例えば、2,6-ジメチル-2,6-ジ tert-ジブチルジフェノキノン等のジフェノキノン誘導体、マロノニトリル、チオピラン系化合物、テトラシアノエチレン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、3,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、ジニトロベンゼン、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、ニトロアントラキノン、ジニトロアントラキノン、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロモ無水マレイン酸等が例示される。

【0045】また、電子供与性化合物としては、2,5-ジ(4-メチルアミノフェニル)、1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、9-(4-ジエチルアミノステリル)アントラセン等のステリル系化合物、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物、1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、トリフェニルアミン系化合物、インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式化合物、縮合多環式化合物が例示されている。

【0046】これらの電荷輸送材料は、1種または2種以上混合して用いられる。なお、ポリビニルカルバゾール等の成膜性を有する電荷輸送材料を用いる場合には、結着樹脂は必ずしも必要でない。

結着樹脂

結着樹脂としては、種々の樹脂を使用することができる。例えばスチレン系重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アクリル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステルアルキド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアリルフタレート樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂や、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、その他架橋性の熱硬化性樹脂、さらにエポキシアクリレート、ウレタン-アクリレート等の光硬化性樹脂等があげられる。これらの結着樹脂は1種または2種以上を混合して用いることができる。

導電性基体

感光層が形成される導電性基体としては、導電性を有す

17

る種々の材料を使用することができ、例えばアルミニウム、銅、スズ、白金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属単体や、上記金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で被覆されたガラス等が例示される。

【0047】導電性基体はシート状、ドラム状等の何れであつてもよく、基体自体が導電性を有するか、あるいは基体の表面が導電性を有していればよい。また、導電性基体は、使用に際して、充分な機械的強度を有するものが好ましい。

添加剤

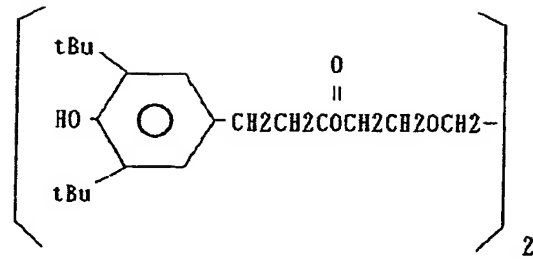
有機感光層には、増感剤、フルオレン系化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の劣化防止剤、可塑剤等の添加剤を含有させることができる。

【0048】例えば適当な酸化防止剤は次の通りである。

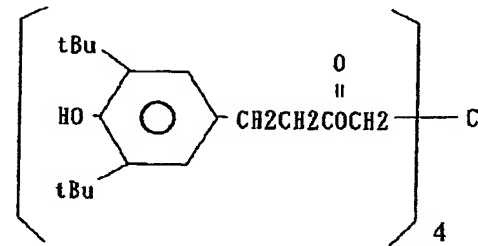
【0049】

【化12】

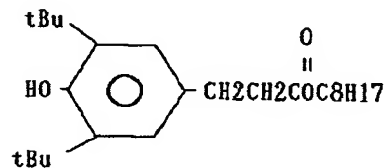
18



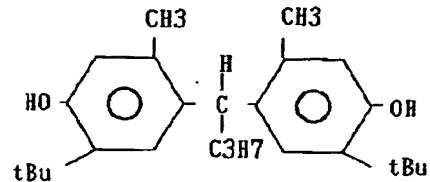
10



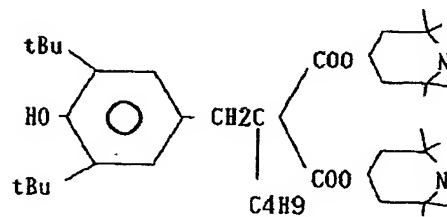
20



30



40

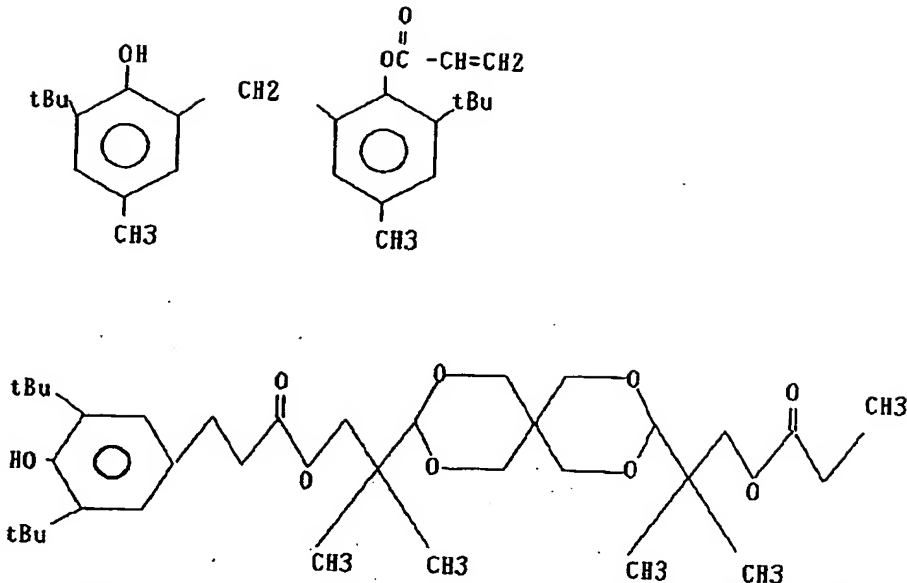


【0050】

【化13】

19

20



【0051】上記立体障害性フェノール系酸化防止剤を、全固形分当たり0.1乃至50重量%配合すると、電子写真特性に悪影響を与えることなく、感光層の耐久性を顕著に向上させ得ることがわかった。また、電荷発生層の感度を向上させるために、例えばターフェニル、ハロナフトキノロン類、アセナフチレン等の公知の増感剤を電荷発生材料と併用してもよい。

感光体の構成

本発明の感光体は、感光層として単層型、積層型の何れにも適応可能である。但し、電子輸送材料と正孔輸送材料との組み合わせによる効果は、特に、両材料が同一の層内に含有された単層型感光層において、より顕著に顕れるので、本発明は、単層型感光層を備えた電子写真感光体に適用するのがより好ましいといえる。

【0052】単層型の感光体を得るには、電荷発生材料と、電子輸送材料である前記一般式(1)で表される化合物と、正孔輸送材料である前記一般式(2)で表される化合物と、結着樹脂等を含有する感光層を、塗布等の手段により導電性基体上に形成すればよい。即ち、上記単層系での電荷像生成原理は、露光により電荷発生材料に電荷(正孔・電子)が発生した時、電子は電子輸送材料に注入され、正孔は正孔輸送材料に注入され、その後注入された夫々の電荷(正孔・電子)は途中でトラップされることなく夫々の輸送材料中で授受されて、最終的に感光層の表面あるいは導電性基体の表面に輸送されるものである。

【0053】つまり、上記のような単層型感光体では、電荷のトラップが抑制され、感度を向上させることができるばかりでなく、両帯電感光体としても使用でき応用範囲が広いものである。さらに、単層型感光体はその構成上感光層の2度塗りをする必要がないため、生産性が向上するものである。また、積層型の感光体を得るには、導電性基体上に、蒸着または塗布等の手段により電

荷発生材料を含有する電荷発生層を形成し、この電荷発生層上に電子輸送材料である前記一般式(1)で表される化合物と、正孔輸送材料である前記一般式(2)で表される化合物と、結着樹脂とを含有する電荷輸送層を形成すればよい。また、上記とは逆に、導電性基体上に電荷輸送層を形成し、次いで電荷発生層を形成してもよい。

【0054】上記タイプの積層型の感光体は両帯電感光体として使用でき応用範囲が広いものである。また、導電性基体上に、正孔輸送材料である前記一般式(2)で表される化合物と結着樹脂とを含有する正孔輸送層を形成し、この正孔輸送層上に、蒸着または塗布等の手段により電荷発生材料を含有する電荷発生層を形成し、この電荷発生層上に、電子輸送材料である前記一般式(1)で表される化合物と結着樹脂とを含有する電子輸送層を形成してもよい。

【0055】上記タイプの積層型の感光体は正帯電型となる。また、上記とは逆に、導電性基体上に電子輸送層を形成し、次いで電荷発生層および正孔輸送層を順次積層させて形成してもよい。上記タイプの積層型の感光体は負帯電型となる。さらに上記有機感光層上に保護層が設けられていてもよい、有機感光層と導電性基体との間に中間層が設けられていてもよい。

【0056】上記有機感光層が単層で形成される場合には、有機感光層の膜厚は10~50μmが好ましく、さらに好ましくは15~30μmである。上記電荷発生材料の含有量は、有機感光層の結着樹脂100重量部に対して1~20重量部の範囲で含有されているのが好ましく、さらに好ましくは1~10重量部である。電荷発生材料の含有量が1重量部未満の場合、得られる感光体の電荷発生能力が小さい。逆に電荷発生材料の含有量が20重量部を越える場合、得られる感光体の耐摩耗性が低下する恐れがある。

【0057】上記一般式(1)で表される電子輸送材料の含有量は、有機感光層の結着樹脂100重量部に対して10~100重量部の範囲で含有されているのが好ましく、さらに好ましくは20~70重量部である。上記電子輸送材料の含有量が10重量部未満の場合、得られる感光体の感度、繰り返し特性が悪くなる。逆に上記電子輸送材料の含有量が100重量部を越える場合、得られる感光体の耐摩耗性が低下する恐れがある。

【0058】上記一般式(2)で表される正孔輸送材料の含有量は、有機感光層の結着樹脂100重量部に対して10~100重量部の範囲で含有されているのが好ましく、さらに好ましくは20~70重量部である。上記正孔輸送材料の含有量が10重量部未満の場合、得られる感光体の感度が悪くなる。逆に上記正孔輸送材料の含有量が100重量部を越える場合、得られる感光体の耐摩耗性が低下する恐れがある。

【0059】また、上記一般式(1)で表される電子輸送材料の含有量は、電荷輸送材料中、20~80重量%含有されており、特に30~70重量%含有されているのが好ましい。電荷輸送材料中の上記電子輸送材料の含有量が20重量%未満の場合、得られた感光体の感度、繰り返し特性が悪くなる。逆に、上記電子輸送材料の含有量が80重量%を越える場合、得られる感光体の感度が悪くなる。

【0060】上記有機感光層が電荷発生層と電荷輸送層とから形成される場合には、電荷発生層の膜厚は0.1~5 μ mが好ましく、さらに好ましくは0.5~2 μ mである。電荷輸送層の膜厚は10~50 μ mが好ましく、さらに好ましくは15~30 μ mである。上記電荷発生材料の含有量は、電荷発生層の結着樹脂100重量部に対して50~500重量部の範囲で含有されているのが好ましく、さらに好ましくは100~300重量部である。電荷発生材料の含有量が50重量部未満の場合、得られる感光体の電荷発生能力が小さく、逆に電荷発生材料の含有量が500重量部を越える場合、得られる感光体の機械的強度が低下する恐れがある。

【0061】上記一般式(1)で表される電子輸送材料の含有量は、電荷輸送層の結着樹脂100重量部に対して10~100重量部の範囲で含有されているのが好ましく、さらに好ましくは20~70重量部である。上記電子輸送材料の含有量が10重量部未満の場合、得られる感光体の感度、繰り返し特性が悪くなる。逆に上記電子輸送材料の含有量が100重量部を越える場合、得られる感光体の耐摩耗性が低下する恐れがある。

【0062】上記一般式(2)で表される正孔輸送材料の含有量は、電荷輸送層の結着樹脂100重量部に対して10~100重量部の範囲で含有されているのが好ましく、さらに好ましくは20~70重量部である。上記正孔輸送材料の含有量が10重量部未満の場合、得られる感光体の感度が悪くなる。逆に上記正孔輸送材料の含

有量が100重量部を越える場合、得られる感光体の耐摩耗性が低下する恐れがある。

【0063】また、上記一般式(1)で表される電子輸送材料の含有量は、電荷輸送材料中、20~80重量%含有されており、特に30~70重量%含有されているのが好ましい。電荷輸送材料中の上記電子輸送材料の含有量が20重量%未満の場合、得られた感光体の感度、繰り返し特性が悪くなる。逆に、上記電子輸送材料の含有量が80重量%を越える場合、得られる感光体の感度が悪くなる。

感光体の作製

上記各層を、塗布の方法により形成する場合には、前記例示の電荷発生材料、電荷輸送材料、結着樹脂等を、適当な溶剤とともに、公知の方法、例えば、ロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカーあるいは超音波分散器等を用いて分散混合して塗布液を調整し、これを公知の手段により塗布、乾燥すればよい。

【0064】塗布液をつくるための溶剤としては、種々の有機溶剤が使用可能で、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、*n*-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等があげられる。これらの溶剤は1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0065】さらに、電荷輸送材料や電荷発生材料の分散性、感光層表面の平滑性をよくするために界面活性剤、レベリング剤等を使用してもよい。以下、実施例および比較例をあげて本発明を詳細に説明する。

【0066】

【実施例】

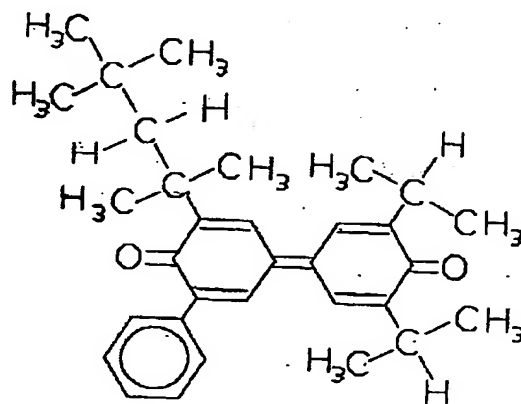
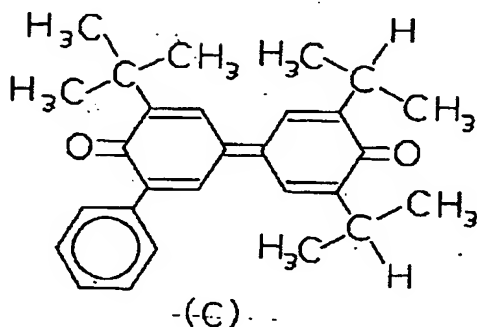
合成例1

3, 5-ジイソプロピル-3-tertブチル-5-フェニル-4, 4'-ジフェノキノン
 酸素ガス導入管、廃ガス排出管、攪拌器を備えた500ミリリットルのセパラブルフラスコに2, 6-ジイソプロピルフェノール7.8g、2-tertブチル-6-フェニルフェノール9.94g、塩化第一銅0.18g、テトラメチルエチレンジアミン0.414g、メタノール100ミリリットルを仕込み、激しく攪拌しながら純酸素ガスをフラスコ気相部に流通しながら反応終了後、析出した結晶を濾別し、水洗、乾燥した。ついで、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーで分離

し下記一般式(c)で示される目的物を取得した。目的物の収量は4.9g(収率27%)であった。

【0067】

【化14】



【0070】合成例3

3,5-ジ(第2ブチル)-3-tertブチル-5-フェニル-4,4-ジフェノキノンの合成

原料の二置換フェノールとして、2,6-ジ(第2ブチル)フェノールと2-tertブチル-6-フェニルフェノールを用いたこと以外は合成例1と同様に反応させ下記一般式(b)で示される目的物を取得した。

【0071】

【化16】

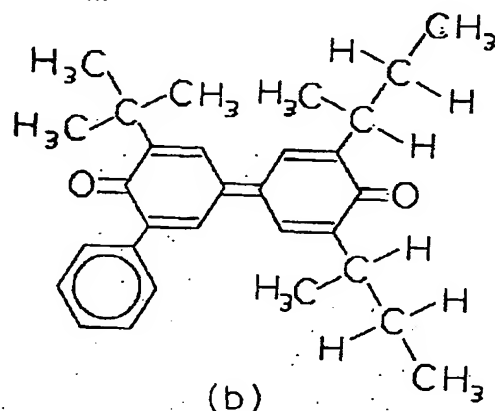
【0068】合成例2

3,5-ジイソプロピル-3-(α,α,γ,γ-テトラメチルブチル)-5-フェニル-4,4-ジフェノキノンの合成

原料の二置換フェノールとして、2,6-ジイソプロピルフェノールと2-(α,α,γ,γ-テトラメチルブチル)-6-フェニルフェノールを用いたこと以外は合成例1と同様に反応させ下記一般式(d)で示される目的物を取得した。目的物の収量は6.4g(収率32%)であった。

【0069】

【化15】



【0072】実施例1~9および比較例1~7

電荷発生材料5重量部、電子輸送材料40重量部、正孔輸送材料40重量部、結着樹脂としてポリカーボネート樹脂100重量部および溶剤としての所定量のジクロロ

メタンをボールミルで混合分散して単層型感光層用塗布液を調製した。この調製液をアルミニウムシート上にワイヤーバーにて塗布した後、100℃で60分間熱風乾燥することにより、膜厚15～20μmの単層型の感光層を有する電子写真感光体を得た。

【0073】使用した電荷発生材料は、下記式(I)、(II)の化合物番号

I : X型メタルフリーフタロシアニン (IP=5.3

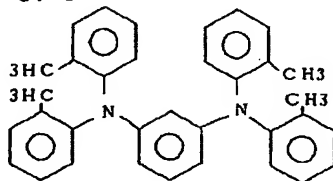
8 eV)

II : オキソチタニルフタロシアニン (IP=5.32 eV)

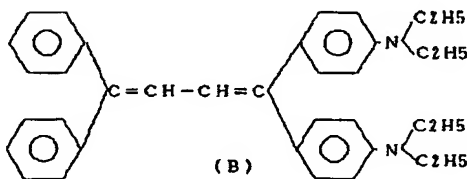
使用した正孔輸送材料は、下記式(A)～(E)の化合物番号

【0074】

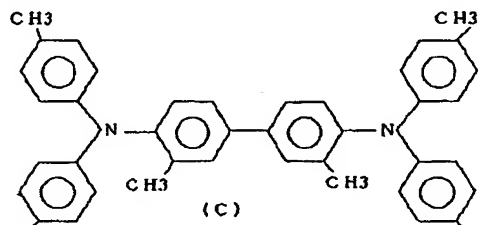
【化17】



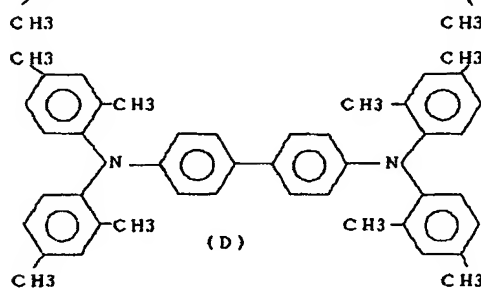
(A)



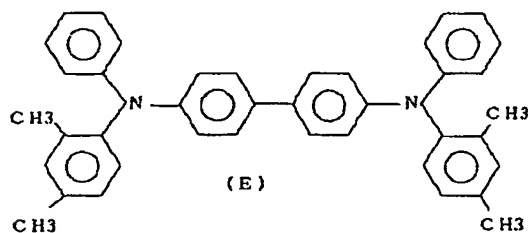
(B)



(C)



(D)



(E)

【0075】使用した電子輸送材料は、前記式(a)～(d)の化合物番号を用いて表3に具体的に示した。上

50 記各実施例、比較例の電子写真感光体について以下の試験を行い、その特性を評価した。

電気特性

静電式複写試験装置（川口電機社製、EPA-8100）を用い、実施例、比較例で作成したシート状の電子写真感光体の表面に±7KVの印加電圧を加えて、その表面電位を正または負に帯電させて、初期表面電位V₁（V）を測定した。その後、露光光源であるハロゲンランプを用い、白色ハロゲン光を露光時間6秒で照射して半減露光量の測定を行った。即ち、初期表面電位V₁（V）が1/2となるまでの時間を求め、半減露光量（μJ/cm²）を求めた。また、露光開始後から3秒経過した時点の表面電位を初期残留電位V₂（V）として求めた。

【0076】上記の結果を表3に示した。

繰り返し特性

上記各実施例及び比較例で得られた電子写真感光体を、各々アルミニウムシリンダー上に接着テープを用いて貼

りつけた後、静電複写機DC-1656（三田工業株式会社製）に装着した。

【0077】次に、1000回複写を繰り返し行い、その後の表面電位V₁'（V）および露光後電位V₂'（V）を表面電位計を用いて測定し、初期表面電位および初期残留電位との差を下記式を用いて算出した。（但し、測定は正帯電で行った。）

【0078】

【数1】

$$\Delta V_1 = |V_1'| - |V_1|$$

$$\Delta V_2 = |V_2'| - |V_2|$$

【0079】上記の結果を表3に示した。

【0080】

【表3】

	正孔 輸送剤	電子 輸送剤	光 感 度						繰り返し特性	
			(-) 帯電			(+) 帯電			$\Delta V_1(V)$	$\Delta V_2(V)$
			$V_1(V)$	$V_2(V)$	$E_{1/2}$ ($\mu J/cm^2$)	$V_1(V)$	$V_2(V)$	$E_{1/2}$ ($\mu J/cm^2$)		
実施例 1	C	(b)	-710	-81	1.6	707	71	1.6	-11	+ 8
2	C	(c)	-705	-83	1.7	693	65	1.5	- 8	+10
3	C	(d)	-691	-80	1.6	697	69	1.6	-10	+ 8
4	D	(b)	-714	-85	1.7	707	67	1.6	-10	+ 9
5	D	(c)	-703	-82	1.6	705	72	1.7	- 9	+11
6	D	(d)	-700	-84	1.7	721	71	1.6	- 7	+10
7	E	(b)	-714	-84	1.7	708	68	1.6	-10	+ 8
8	E	(c)	-723	-86	1.7	695	66	1.5	-11	+ 7
9	E	(d)	-695	-80	1.5	699	70	1.6	- 9	+ 8
比較例 1	A	(b)	-715	-103	2.0	699	95	1.8	-18	+19
2	A	(c)	-691	-115	2.2	704	99	1.9	-20	+11
3	A	(d)	-710	-109	2.0	694	92	1.8	-15	+21
4	B	(b)	-698	-108	2.0	713	98	1.9	-18	+18
5	B	(c)	-702	-119	2.2	709	97	2.0	-19	+15
6	B	(d)	-721	-115	2.1	712	94	1.8	-21	+17
7	C	(a)	-707	-115	2.1	702	95	1.8	-25	+19

【0081】表3より明らかなように、実施例1～実施例9で表される本発明の電子写真感光体は、露光後電位、半減露光量および繰り返し特性に優れているものであり、電子写真特性として高性能を示すことがわかる。これに比べて比較例1～比較例7で表される電子写真感光体は、露光後電位が高く、感度の悪いものであり、さらに繰り返し特性が極端に悪化するものであった。

【0082】

【発明の効果】本発明によれば、電子輸送材料としての一般式（1）で表されるジフェノキノン誘導体と正孔輸送材料として前記一般式（2）で表される化合物を選択することにより、優れた電子写真特性を有する有機感光体を提供することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成5年10月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正内容】

【0073】使用した電荷発生材料は、下記（I）に示される化合物であり、

I：X型メタルフリーフタロシアニン（IP=5.38 eV）

使用した正孔輸送材料は、下記式（A）～（E）の化合物番号

フロントページの続き

(72)発明者 勝川 雅人

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)